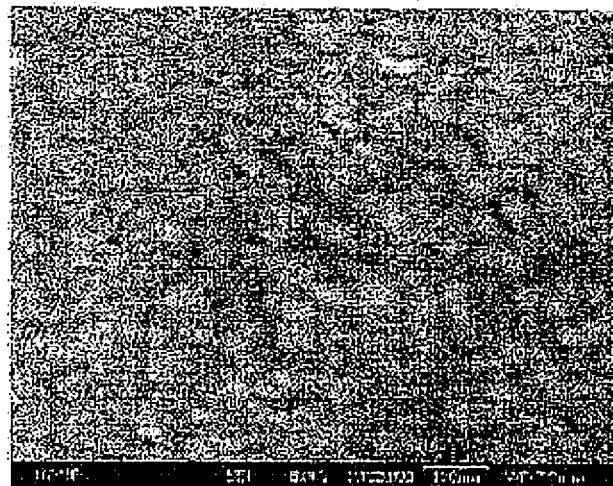


SURFACE PLASMON EXCITING NOBLE METAL PARTICULATE THIN FILM

Patent number: JP2004020822 (A) **Also published as:**
Publication date: 2004-01-22 JP3837508 (B2)
Inventor(s): TOMINAGA JUNJI; KUWABARA MASASHI; SHIMA TAKAYUKI US2004048075 (A1)
Applicant(s): NAT INST OF ADV IND & TECHNOL
Classification:
- **international:** G01N21/65; B01J19/00; C23C14/08; C23C14/58;
G01N21/27; G03C1/50; G11B7/24; G11B7/243; G11B7/26;
G01N21/55; G01N21/63; B01J19/00; C23C14/08;
C23C14/58; G01N21/25; G03C1/50; G11B7/24; G11B7/26;
G01N21/55; (IPC1-7): G03C1/50; B01J19/00; G01N21/27;
G01N21/65; G11B7/24; G11B7/26
- **europaen:** C23C14/58H; C23C14/08
Application number: JP20020174414 20020614
Priority number(s): JP20020174414 20020614

Abstract of JP 2004020822 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface plasmon exciting noble metal thin film, which has uniform minute particle diameters and appropriate particle intervals in nanometer size and steadily supplies surface plasmon to a nanometer size area, and to provide a high density optical recording medium and high density molecule sensor which use the surface plasmon exciting noble metal thin film.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-20822

(P2004-20822A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl. ⁷		F 1	テーマコード (参考)	
G 0 3 C	1/50	G 0 3 C	1/50	2 G 0 4 3
B 0 1 J	19/00	B 0 1 J	19/00	2 G 0 5 9
G 0 1 N	21/27	G 0 1 N	21/27	2 H 1 2 3
G 0 1 N	21/65	G 0 1 N	21/65	4 G 0 7 5
G 1 1 B	7/24	G 1 1 B	7/24	5 D 0 2 9
		5 1 1		
		審査請求 有	請求項の数 9	O L (全 11 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2002-174414 (P2002-174414)	(71) 出願人	301021533	
(22) 出願日	平成14年6月14日 (2002.6.14)		独立行政法人産業技術総合研究所	
			東京都千代田区霞が関1-3-1	
		(72) 発明者	富永 淳二	
			茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法	
			人産業技術総合研究所つくばセンター内	
		(72) 発明者	桑原 正史	
			茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法	
			人産業技術総合研究所つくばセンター内	
		(72) 発明者	島 隆之	
			茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法	
			人産業技術総合研究所つくばセンター内	
		Fターム (参考)	2G043 AA01 BA14 DA01 EA03 FA02	
			FA06 GA07 GB02 GB16 HA01	
			HA05 KA01 KA02 KA05 KA09	
			最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜

(57) 【要約】

【課題】 ナノメーターサイズの均一で微小な粒径を分布と適切な粒子間距離を有する、表面プラズモンを安定してナノメータサイズ領域に供給することが可能な表面プラズモン励起性貴金属薄膜及びこのものを利用した高密度光記録媒体及び高感度分子センサーを提供する

【解決手段】 貴金属酸化物薄膜を水素含有ガス中で還元処理することにより得られる、平均粒径が50nm以下の貴金属微粒子が均一に分布してなる表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜。この薄膜を利用した光記録媒体及び光分子センサー。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

貴金属酸化物薄膜を水素含有ガス中で還元処理することにより得られる、平均粒子径が50nm以下の貴金属微粒子が均一に分布してなる表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜。

【請求項2】

各金属微粒子が50nm以下の間隔で均一に分布していることを特徴とする請求項1に記載の表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜。

【請求項3】

水素含有ガスが、酸素または希ガスと水素との混合ガスであることを特徴とする請求項1又は2に記載の表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜。

【請求項4】

混合ガス全体の流量比に対する水素流量比が0.4以上であることを特徴とする請求項3に記載の表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜。

【請求項5】

貴金属酸化物薄膜が、真空製膜法により形成された、銀、白金、またはパラジウムの単一金属、またはそれらの合金から選ばれる少なくとも一種の酸化物薄膜であることを特徴とする請求項1乃至4何れかに記載の表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜。

【請求項6】

請求項1乃至5何れかに記載の表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜を含むことを特徴とする光記録媒体。

【請求項7】

光記録媒体が、相転移型光記録媒体であることを特徴とする請求項6に記載の光記録媒体。

【請求項8】

請求項1乃至5何れかに記載の表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜を基板上に設けてなり、該表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜が発現する局在プラズモンのラマン光増幅作用を利用することを特徴とする光分子センサー。

【請求項9】

基体が光ファイバーであることを特徴とする請求項8に記載の光分子センサー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、表面プラズモン励起性に優れた貴金属微粒子からなる薄膜およびこの薄膜を利用した高密度光記録記録媒体および高感度光分子センサーに関する。

【0002】

【従来の技術】

光を利用した記録媒体やセンサーはこれまでに良く知られているが、従来の遠視野光を用いた光学系による光記録技術やセンサー技術では、測定に用いる光の波長 λ とレンズの開口径NAによって解像限界を $\lambda/(4NA)$ 以下にすることは理論的に不可能である。すなわち、解像限界は回折限界 $\lambda/(2NA)$ によって規定されるが、従来の光記録媒体、および遠視野光を利用した光センサーは、すべてこの限界を打破できず、ナノメートル領域の分解能が期待できない。

【0003】

このような回折限界に囚われずナノメートル領域での光記録、センサー技術を可能とする新たな光（これを近接場光という）を用いた研究が盛んに行われている。たとえば、Betzig等は近接場顕微鏡を用いてナノメートルサイズの領域を光解像したが（Betzig et al., Science, 251, 1468 (1991), Science, 257, 189 (1992), Nature, 365, 40 (1994)）、実際に高速で回転する光記録媒体上に微少マークを記録することは不可能であった。また、分子

を認識するセンサーとしては、測定するプローブの光開口が測定対象となる微小物体の大きさと同程度であるときに最大の検出感度がえられることが理論的に知られているため、ナノメートルサイズの物体を対象とした場合には、光感度が極度に低下し、分光測定を行うには長時間測定と信号の積算手法が必要となる。

【0004】

こうした技術的課題を克服し測定表面の光の電場を増強する方法として近年、表面プラズモンを利用する方法が提案されるに至った(H. Raether著、Surface plasmons on smooth and rough surfaces on gratings, Springer-Verlag 出版、1988、ドイツ)。この表面プラズモン方法は、一般に、プリズムを用いてレーザービーム等を全反射条件に置き、全反射表面に面方向に伝搬する光の電場を発生させる方法が採られている。全反射条件では特に入力光の多くがある狭い角度で強く表面プラズモン光に変換されるため、ガスセンサー等に应用されてきた。

【0005】

しかしながら、レーザー光をある狭い角度でプリズムと一致させ、狭いプラズモン光共鳴条件で角度を検出し、分子検出を行うためには、全体のレーザー行路長を長く(10cm程度以上に)して角度の分解能を得る必要がある。したがって、装置が比較的大きくなり、角度調整などコスト高となる。

【0006】

一方、基板上に銀等の島状粒子を真空成膜法等で析出させる方法も良く知られているが、成膜膜厚の制御が難しく、また、粒子サイズのばらつきが大きく、局所的に表面プラズモンを発生させることは可能であるが、基板全体に均一に発生できない欠点がある。

【0007】

こうした状況をさらに克服し、酸化銀の熱分解時に発生する銀粒子によって有効に表面プラズモンをレーザーが集光した場所에만発生させ、高密度記録光信号再生、あるいは分子センサーに応用する技術が最近開発された(H. Fuji et al., Jpn. J. Appl. Phys., 39, 980-981(2000), D. Buechel et al. Appl. Phys. Lett., 79, 620-622(2001))。

【0008】

だが、このレーザー加熱による酸化銀の分解過程においても、銀の粒子サイズが集光時間と共に変化し、粒成長するため、プラズモン光の減衰と同時に検出信号強度が低下し、安定なプラズモン発生源が得られず、また光記録媒体からの信号減衰やラマン信号の時間変化が生じるといった問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ナノメートルサイズの均一で微小な粒径を分布と適切な粒子間距離を有する、表面プラズモンを安定してナノメートルサイズ領域に供給することが可能な表面プラズモン励起性貴金属微粒子貴金属薄膜及びこのものを利用した高密度光記録媒体及び高感度光子センサーを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上述のような目的は下記の本発明によって達成される。

(1) 貴金属酸化物薄膜を水素含有ガス中で還元処理することにより得られる、平均粒径が50nm以下の金属微粒子が均一に分布してなる表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜。

(2) 各金属微粒子が(15)～(25)nmの間隔で分布していることを特徴とする上記(1)に記載の表面プラズモン励起性薄膜。

(3) 水素含有ガスが、酸素または希ガスと水素との混合ガスであることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜。

(4) 混合ガス全体の流量比に対する水素流量比が0.4以上であることを特徴とする上

記(3)に記載の表面プラズモン励起性励起性貴金属微粒子薄膜。

(5) 貴金属酸化物薄膜が、真空製膜法により形成された、銀、白金、またはパラジウムの単一金属、またはそれらの合金から選ばれる少なくとも一種の酸化物薄膜であることを特徴とする上記(1)乃至(4)何れかに記載の表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜。

(6) 上記(1)乃至(5)何れかに記載の表面プラズモン励起性励起性貴金属微粒子薄膜を含むことを特徴とする光記録媒体。

(7) 光記録媒体が、相転移型光記録媒体であることを特徴とする上記(6)に記載の光記録媒体。

(8) 上記(1)乃至(5)何れかに記載の表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜を基板上に設けてなり、該表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜が発現する局在プラズモンのラマン光増幅作用を利用することを特徴とする光分子センサー。

(9) 基体が光ファイバーであることを特徴とする上記(8)に記載の光分子センサー。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜は、貴金属酸化物薄膜を好ましくは真空製膜した後、水素含有ガスで還元処理することによって得ることができる。

この表面プラズモン励起性薄膜は、平均粒子径が50nm以下好ましくは40nm以下、更に好ましくは30nm以下の貴金属微粒子が均一に分布している。

また、各貴金属微粒子は10～30nm、好ましくは15～25nmの間隔で均一に分布している。

【0012】

前記した従来の酸化銀薄膜のレーザー加熱による熱分解は非常に有効な方法ではあるが、分解の過程で結晶粒が次第に大きく成長し、表面プラズモン光強度が減衰する。すなわち、酸化銀の熱分解法で得られる薄膜は、銀粒子の粒子サイズが経次変化を生じ、またこのことに帰因して隣接する粒子間同士が強く接触し熱による拡散成長が進み、表現プラズモン光強度が小さくなり、光記録媒体からの信号減衰や前記ラマン信号の時間変化が観測されてしまう。

【0013】

これに対して、本発明に係る表面プラズモン励起性薄膜は、貴金属微粒子がナノメートルサイズで均一に分散されており、しかも隣接する各金属微粒子は10nm以下という最適な間隔で接しているため、加熱による粒子の拡散成長が抑制されるため、安定した表面プラズモン光を発現することができる。

【0014】

本発明に係る表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜の形成方法を概説する。

まず、前駆体となる貴金属酸化物薄膜を基体上に製膜する。貴金属酸化物薄膜としては、銀、白金、またはパラジウムの単一金属、またはそれらの合金から選ばれる少なくとも一種の酸化物薄膜が用いられる。

基体としては、従来公知のものが何れも使用でき、また、得られる薄膜の用途や応用分野にしたがって適宜選定すればよい。例えば、ガラスや光ディスクに使用されているポリカーボネート等のプラスチックなどを選定すればよい。

【0015】

貴金属酸化物薄膜の製膜法は特に限定されないが、真空製膜法を採用するのが好ましい。真空製膜法としては、従来公知のRF反応性マグネトロン・スパッタリングなどのDC型スパッタリング、真空蒸着、イオンプレーティング等の何れを用いても良い。成膜するための装置は特に限定されない。

製膜時の貴金属酸化物の組成は、真空製膜法で使用される酸素ガス濃度によって決定され、酸素濃度が高い場合には酸素リッチな酸化物薄膜が、酸素濃度が低い場合には貴金属リッチな薄膜が得られる。また、酸素ガス濃度及び/又は酸素ガス導入量が水素ガス含有ガスによる還元後の貴金属薄膜を形成する微粒子のサイズを決定する基本的な因子となるの

で、所望の微粒子が得られるように、酸素ガス濃度とその導入量を予め定めておくのが好ましい。

貴金属酸化物薄膜の膜厚は特に限定されないが、通常1～1000nm程度である。

【0016】

つぎに、本発明においては、製膜された貴金属酸化物薄膜を水素含有ガスで還元処理する。

水素含有ガスとしては、水素ガス単独の他に、酸素やアルゴン等の希ガスとの混合ガスが用いられる。

還元処理としては、HF溶液等による湿式還元法も可能であるが、真空装置を用いた低圧力下で水素還元処理は爆発の危険性がなく安全であり、また加熱を必要としないため、プラスチック基板を用いた場合には、広面積に均一に還元処理が可能で非常に有効である。このため、反応性イオンエッチング法が最も好ましい。

エッチングに使用する電力量は、電極間の距離と大きさに決定されるため、限定するものではないが、100W程度で充分である。入力電力があまり大きいと酸素によって貴金属も取り除かれ、所望とする貴金属微粒子薄膜が得られなくなる。

【0017】

つぎに、表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜として銀を用いた場合を例にとりその形成手段を詳細に説明するが、白金、パラジウム等の他の貴金属でも同様の方法で所望とする薄膜が得られることは勿論である。

【0018】

まず、前駆体となる酸化銀薄膜を成膜する。酸化銀薄膜は真空チャンバー内でRF反応性マグネトロン・スパッタリング法により成膜する。酸化銀薄膜を成膜するための装置は特に限定しない。また、DC型スパッタリング、真空蒸着、イオンプレーティング等何れを用いても良い。成膜時の組成はスパッタリング・チャンバー内に導入するアルゴンガスと酸素ガスの混合比率で設定できる。成膜される酸化銀薄膜はAg₂OとAgOの混合物であるが、酸素流量を減らすと銀リッチな酸化銀薄膜、反対に酸素量を増やせば酸素リッチな薄膜が得られる。前者は金属的反射特性を示し、後者は茶褐色誘電体特性を示す。この酸化銀成膜時のガス流量が、銀粒子集合体のサイズを決定する。成膜膜厚は特に限定はないが、1nmから1000nm程度とすればよい。

【0019】

つぎに成膜した酸化銀薄膜を還元するために反応性イオンエッチング装置に導入し、一旦、 1×10^{-3} Pa以下の真空下まで減圧した後、酸素またはアルゴン等の希ガスと共に、水素ガスを装置内に導入する。混合ガスの導入に先立って、真空装置内をCF₄等を用いてフッ素化処理を行うことが好ましい。酸素またはアルゴン等の希ガスと水素ガスの流量比は、水素ガス比率が全体の0.4以上、特に0.5以上が最も良い。装置内のエッチング圧力は0.1Pa以上が好ましいが、特に限定されるものではない。また、エッチングに使用する電力量は、電極間の距離と大きさに決定されるため、限定するものではないが、通常、100W程度で充分である。入力電力があまり大きいと酸素によって銀も取り除かれ、所望とする銀微粒子薄膜は得ることが困難となる。また、100nmの酸化銀薄膜の場合には、エッチング時間は概ね5～10分である。

【0020】

上記のようにして得られた銀微粒子薄膜と酸化銀薄膜の光学特性、および構造的な相違は、反射率に見られる銀特有のプラズモン吸収と電子顕微鏡像から確認できる。酸化銀薄膜では銀薄膜が示す400nm波長以下のプラズモン共鳴が観測されないが、反応性エッチング法により作成した銀微粒子薄膜は反射率の鋭い低下が観測でき、銀粒子が形成されたことが確認される。さらに、電子顕微鏡写真から、粒径20nmの銀粒子が2～3nmの粒子間隔で均一に分布している銀微粒子薄膜体が形成されていることが確認されている。

【0021】

本発明に係る表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜は、表面プラズモン光を安定して

ナノメートルサイズ領域することができ、また発現する局在プラズモンによってラマン光を著しく増幅できるといった、顕著な作用機能を呈することから、高密度光記録媒体や高感度光センサーなどに応用することが可能である。

【0022】

本発明に係る表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜を相転移型光記録媒体に適用し、解像限度以下のマークを信号再生する原理を説明する。

光記録媒体の表面に、予め表面に集光レーザーをガイドする案内溝（これをグループという）を刻んでおく。この光記録媒体に保護膜となる誘電体をスパッタリング法によって成膜する。次に、記録膜となる相変化記録膜を同様に成膜する。記録膜はGeSbTeあるいはAgInSbTeまたはそれらに微小の金属添加物が混在していても良い。なお、この記録膜は相変化記録膜に限定するわけではなく、光磁気記録膜を用いても良い。さらに記録膜の上部に保護膜を同様に成膜する。保護膜の厚さは10nmから100nmとする。100nm以上では近接場光あるいは表面プラズモン光との相互作用が減衰し、10nmでは薄すぎて熱的安定が増加する。こうして作成された光記録媒体を、高密度光ディスク記録用の評価装置にて、解像限界以下のマークを記録膜に高速で記録する。ここでは回転速度等は特に規定しない。相変化記録膜への光記録においては、集光ビームによって発生する熱分布が、記録マークの大きさを決定するものであって、記録マークの大きさは光の回折限界に影響されない。このような記録を筆先記録と一般に称する。しかしながら、記録されたマークの大きさは回折限界以下であることから、再生時にレーザーパワーを変化させても記録された信号を再生することはできない。そこで、保護膜上に、銀微粒子薄膜を上述した方法で作成する。その後、さらに保護膜を成膜する。保護膜の厚さは特に限定しないが、信号再生時のレーザーによる発熱効果で銀微粒子薄膜の粒径成長を阻害できればよい。こうして完成した光記録媒体を、再び、高密度光ディスク記録用の評価装置に設置し、高速回転させながら、解像限界以下のマークが記録されたグループにレーザービームを集光する。レーザービームのパワーが小さい場合には、解像限界以下のマークの信号は再生できないが、記録パワーを十分高くすると、解像限界以下のマークが強い信号強度をもって安定に再生できる。

【0023】

つぎに、本発明に係る表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜を高感度光センサーに適用し、溶液中に希釈された有機分子の識別方法について説明する。

Siの基板表面上に銀微粒子薄膜を上記と同様の方法で成膜する。膜厚は特に限定されない。このようにして作製したサンプルを分析センサーとする。分析センサーを、たとえば有機分子（ここでは安息香酸とし、濃度を 10^{-3} M）をメタノール、あるいはイソプロピルアルコールに溶解させた溶液に浸漬し、NA0.6程度のレンズを用いて顕微ラマン分光法を行う。Si基板のみでの比較実験においては溶媒分子のラマン信号のみが観測されるに過ぎないが、上記分析センサーを用いた場合、溶媒分子のラマン信号に比較して非常に高い感度で安息香酸分子のラマン信号が検出できる。このとき、溶液13の濃度を 10^{-8} Mまで希釈しても強い感度で安息香酸の信号を検出できる。

ラマン信号は、反射型でも透過型の顕微ラマン装置でも検出でき、特に限定するものではない。

たとえば、光ファイバー表面上、あるいは光ファイバーのクラッドと呼ばれる層を剥離したコアのみの光ファイバー表面に、銀微粒子薄膜を形成させこれを光ファイバーとし、光ファイバー内に散乱されるラマン信号を検出しても良い。

また、顕微ラマンに必要なレーザービームを溶液の外から集光させるのではなく、光ファイバーの端面からレーザービームを導入し、銀微粒子薄膜が形成されている場所に導きその表面で発生するラマン信号光を検出することの可能である。

【0024】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

【0025】

実施例1

Si基板上にRFマグネトロン・スパッタリングを用いて酸化銀薄膜を成膜した。成膜条件は、2インチ・Agターゲットを用いて酸素ガス流量比 0.4、成膜圧力を0.5 Paとし、100Wのパワーで酸化銀薄膜を100nm成膜し、酸化銀薄膜(サンプル1)を作成した。

次に、このサンプル1を反応性イオンエッチング装置に移し、装置内の圧力を 1×10^{-3} Pa以下にした後、水素30 sccm、酸素10 sccm(水素ガス流量比:0.75)にて100Wのパワーを5分間印荷しエッチングを行い、本発明の銀微粒子薄膜(サンプル2)を作成した。

サンプル1とサンプル2の反射率と、SEM写真をそれぞれ図1および図2に示す。図1から酸化銀薄膜の反射率特性が大きく変化し、銀薄膜特有のプラズモン波長(326 nm)に吸収を示す膜に還元されたことがわかる。また、図2から、本発明のサンプル2は20 nm程度の粒径をもつ銀微粒子が2~3 nm間隔で均一に分布した構造を有することが分かる。なお、水素流量比を変化させた結果を図3に示す。水素流量比が0.4以上になると銀微粒子薄膜の生成効率が高まることが分かる。

【0026】

比較例1

実施例1と同様の方法で、Si基板上にRFマグネトロン・スパッタリングを用いて酸化銀薄膜を成膜した。成膜条件は、2インチ・Agターゲットを用いて酸素ガス流量比 0.4、成膜圧力を0.5 Paとし、100Wのパワーで酸化銀薄膜を100nm成膜し、酸化銀薄膜(サンプル3)を作成した。

次に、このサンプル3を250℃の温度条件下で空气中で熱分解させ、銀粒膜(サンプル4)を作成した。

サンプル4の電子顕微鏡写真を図4に示すが、銀粒子は生成されてはいるが、粒径はバラバラで均一性のない銀粒子薄膜が形成されることがわかる。

【0027】

実施例2

予めグループと呼ばれる集光レーザー用の案内溝(グループ)が形成された透明な12 cm光記録媒体の基板上(基板はポリカーボネート)に、ZnSとSiO₂からなる誘電体薄膜(原子組成比率は0.8対0.2)170 nmをスパッタリング法により成膜し、AgInSbTeからなる相変化記録膜20 nmを、同様にスパッタリング法により成膜した。この相変化記録膜上に誘電体と同じ組成の誘電体薄膜40 nmをスパッタリング法により成膜し、光記録媒体を作成した。この光記録媒体を、DVD等の光ディスク特性を評価できるドライブテスターに設置し、線速度6.0 m/sにおいて周波数30 kHzの信号を6.0 mWのパワーで記録した。記録したマークは100 nmのビット列で、デューティー比は50%、ドライブテスターのレーザー波長は635 nm、レンズ開口数NAは0.6であり、回折限界は540 nm(理論解像度は270 nm)である。このように微小マークを記録した光記録媒体を再び、真空装置内でスパッタリング法で実施例1と同様の条件で銀微粒子薄膜を成膜した後、銀微粒子薄膜が設けられた光記録媒体1を得た。この光記録媒体1を再びドライブテスターに設置し、線速度6.0 m/sで回転させながら、記録したマークのグループ上にレーザーを集光し、読み出しパワーを変化させながら記録したマークを読み出すことを試みた。読み出しパワー1.0 mWでは、全く再生信号は得られず、信号強度は0 dBであったが、再生パワーを4.0 mWにすると、40 dBの信号強度で記録したマークを再生できた。なお、前記銀微粒子薄膜の代わりに同じ膜厚100 nmをもつ比較例1の薄膜を設けた実験においては、再生パワーを8.0 mWまで上げて、記録したマーク6の信号は0 dBのままで、再生信号は全く得られなかった。

【0028】

比較例2

予めグループと呼ばれる集光レーザー用の案内溝(グループ)が形成された透明な12 cm光記録媒体の基板上(基板はSiO₂)に、ZnSとSiO₂からなる誘電体薄膜(原

子組成比率は0.8対0.2)170nmをスパッタリング法により成膜し、AgInSbTeからなる相変化記録膜20nmを、同様にスパッタリング法により成膜した。この相変化記録膜上に誘電体と同じ組成の誘電体薄膜40nmをスパッタリング法により成膜し、光記録媒体を作成した。この光記録媒体を、DVD等の光ディスク特性を評価できるドライブテスターに設置し、線速度6.0m/sにおいて周波数30MHzの信号を6.0mWのパワーで記録した。記録したマークは100nmのピット列で、デューラー比は50%、ドライブテスターのレーザー波長は635nm、レンズ開口数NAは0.6であり、回折限界は540nm(理論解像度は270nm)である。このように微小マークを記録した光記録媒体を再び、真空装置内でスパッタリング法で比較例1と同様の条件で銀微粒子薄膜を成膜した後、銀微粒子薄膜が設けられた光記録媒体2を得た。この光記録媒体2を再びドライブテスターに設置し、線速度6.0m/sで回転させながら、記録したマークのグループ上にレーザーを集光し、読み出しパワーを変化させながら記録したマークを読み出すことを試みた。読み出しパワーを8.0mWまで上げたが、記録された信号は再生できなかった。

【0029】

実施例3

実施例1と同様の方法で、Si基板上に上記実施例1の銀微粒子薄膜(サンプル2)を作成し、分析センサー1を得た。この分析センサー1を、次に安息香酸が10⁻³M溶解しているメタノール溶液に浸漬し、488nmの励起レーザーを用いて顕微ラマン分光を行った。ラマン信号は反射型配置で観測した。488nmの励起レーザーを対物レンズNA0.6で分析センサー1の表面に集光すると、瞬時に安息香酸のラマン信号が得られた。ラマン信号は時間変化をほとんどせず、安定に測定できた。結果を図5に示す。

このことから、本発明の分析センサー1は安息香酸を定量的に分析できることが分かる。また、参考例として、Si基板上に上記実施例1の銀酸化物薄膜(サンプル1)を作成し、分析センサー2を得た。この分析センサー2を用いて実施例1と同様な実験を行った、安息香酸のラマンピークは時間と共に変化し、長時間の測定ではピークは変化し、カーボンと思われるピークのみが残った。(図6)したがって、比較実験で用いた分析センサー2では安息香酸を定量的に分析することが不可能であることが分かる。

【0030】

比較例3

比較例1のサンプル4を用いた分析センサー3を作成し、実施例3と同様の方法で安息香酸のラマンスペクトルを測定した。安息香酸のラマンピークは極僅かであった。(図7)したがって、分析センサー3は、センサーとして機能が非常に弱いことがわかった。

【0031】

実施例4

光ファイバー表面のクラッド層をエッチング処理により剥ぎ取り、そこに実施例1の銀微粒子薄膜(サンプル2)を設け光ファイバー1を得た。

この光ファイバー1の端面に検出器を接続し、上記と同様の安息香酸希釈溶液中でラマン分光測定を試みた。その結果、ファイバー内にも散乱光は確認でき、良好なラマン分光が可能であった。さらに、光ファイバーのもう一方の端面から、励起光を入射し、同様に安息香酸のラマン分光を試みたところ、良好なラマン信号を得た。

【0032】

【発明の効果】

本発明に係る表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜はナノメートルサイズの均一で微小な粒径を分布と適切な粒子間距離を有することから、表面プラズモンを安定してナノメートルサイズ領域に供給することができる。

したがって、本発明の表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜は、光の回折限界を超えた微小マークからの信号を貴金属の微小なかつ安定した粒子サイズを維持しながら、近接場光あるいは表面プラズモン光によって検出できるので、高密度光記録媒体の作成が可能となる。

また、本発明の表面プラズモン励起性貴金属微粒子状薄膜は、発現する局在プラズモンによってラマン光を著しく増幅できることから、ラマン光増幅を利用する有機分子の識別光分子センサーの感度を高めることができると共にプリズムなどの他の部材を必要としないのでセンサーの小型化が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】酸化銀薄膜（サンプル1）と本発明の銀微粒子薄膜（サンプル2）のプラズモン反射率特性を対比したグラフ。

【図2】（a）酸化銀薄膜（サンプル1）のSEM写真。（b）本発明の銀微粒子薄膜（サンプル2）のSEM写真。

【図3】水素流量比の変化に対する銀微粒子薄膜（サンプル2）内の銀と酸素の組成比の変化を測定したグラフ。

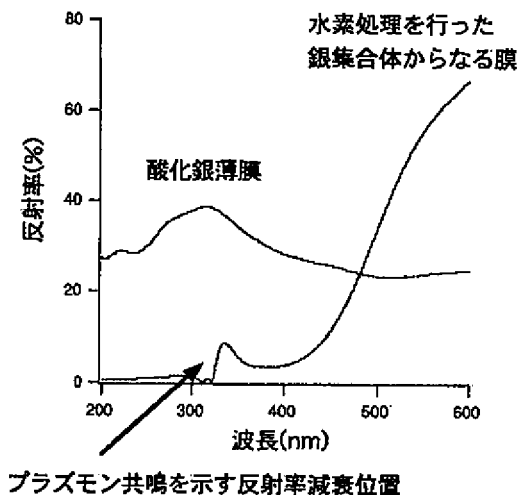
【図4】250℃の加熱処理によって作成した銀粒子薄膜（サンプル4）のSEM写真。

【図5】本発明の銀微粒子薄膜を設けた分析センサー1によって測定された安息香酸分子のラマン信号の時間的変化を表すグラフ。

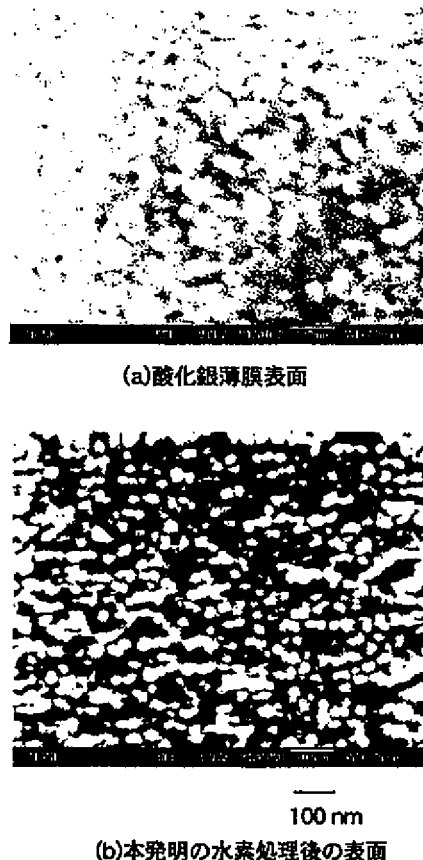
【図6】酸化銀薄膜を設けた分析センサー2によって測定された安息香酸のラマン信号の時間的変化を表すグラフ。

【図7】加熱分解により作成した分析センサー3によって測定された安息香酸のラマン信号

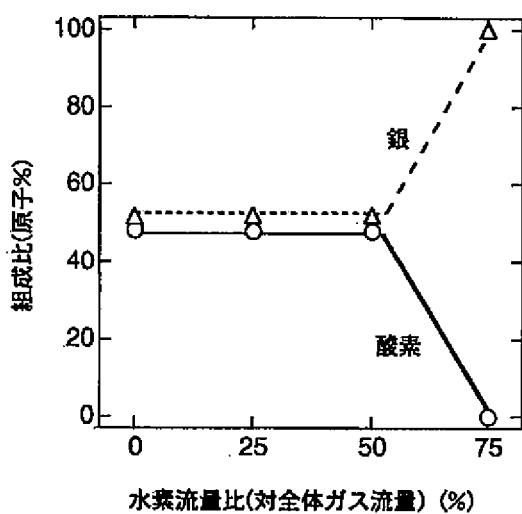
【図1】



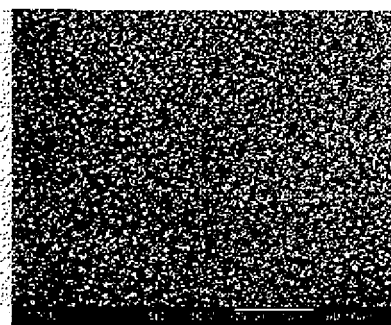
【図2】



【図3】

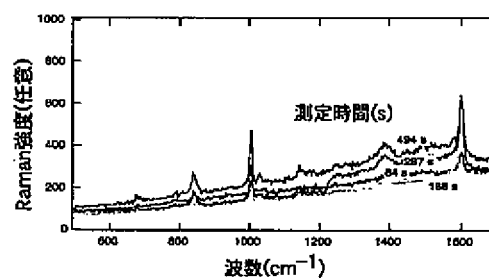


【図4】

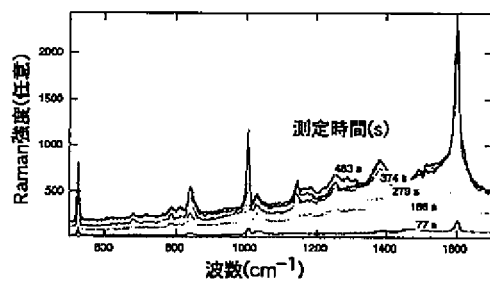


250℃で加熱分解した銀粒子薄膜のSEM像

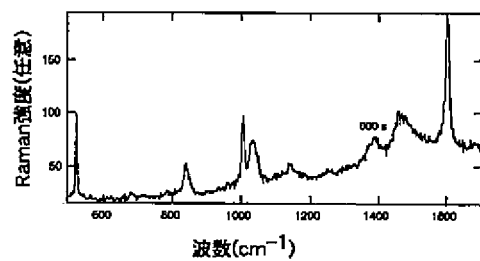
【図5】



【図6】



【図7】



(51)Int. Cl.⁷

G 1 1 B 7/26

F I

G 1 1 B 7/24 5 2 2 A

G 1 1 B 7/24 5 3 8 A

G 1 1 B 7/26 5 3 1

テーマコード (参考)

5 D 1 2 1

Fターム(参考) 2G059 AA05 BB04 EE02 GG01 HH02 HH06 JJ11 JJ12 JJ17 KK01

MM10

2H123 AB00 AB36 BC00 BC11 CA00 CA33 EA08

4G075 AA24 AA30 BA06 CA62 DA18 FB20

5D029 JA01 JB18 JC09 JC11

5D121 AA01 EE01 EE14 EE15 EE17 EE28 GG20 GG30